

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(12) Unexamined Patent Gazette (A)  
(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. H7-90237  
(43) Publication Date: April 4, 1995

---

Class.		Internal Office		Technical
(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	<u>Symbols</u>	<u>Registr. Nos.</u>	<u>F I</u>	<u>Classification Field</u>
C 09 J 9/02	JAR			
H 01 B 1/22		D		
1/24		D		
H 01 R 4/04		6901-5E		
//C 09 J 163/00	JFN			

Request for Examination: Not yet submitted      Number of Claims: 9 OL

(Total of 7 pages [in original])

---

(21) Application No.: H6-176312

(22) Filing Date: July 28, 1994

(31) Priority Right Claim No.: Japanese Patent Application H5-186511

(32) Priority Date: July 29, 1993

(33) Country of Priority Right Claim: Japan (JP)

(71) Applicant: 000004455 (Hitachi Chemical Co., Ltd.)

1-1, Nishi-shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Mitsugu Fujinawa

c/o Hitachi Chemical Co., Ltd, Shimodate Laboratory

1500 Oaza Ogawa, Shimodate-shi, Ibaraghi-ken

(72) Inventor: Isao Tsukagoshi

c/o Hitachi Chemical Co., Ltd, Yuki Plant

1150 Oaza Goshomiya, Shimodate-shi, Ibaraghi-ken

(72) Inventor: Tomohisa Ota

c/o Hitachi Chemical Co., Ltd, Shimodate Laboratory

1500 Oaza Ogawa, Shimodate-shi, Ibaraghi-ken

(74) Agent: Akira Hirose, Patent Attorney

---

(54) [ Title of the Invention ] **Circuit Connection Material and Circuit Connection  
Method Utilizing This Connection Material**

(57) [ Abstract ]

[ Composition ] A circuit connection material, obtained by dispersing  
electroconductive particles in an adhesive component produced by adding 0.05 to  
10 weight parts of a sulfonium salt expressed by General (Chemical) Formula 1 per  
100 weight parts of a composition containing a cation polymerizable substance.

[ Chemical Formula 1 ]

(In Chemical Formula 1,  $R^1$  is an electron-attracting group such as nitroso, carbonyl, carboxyl, cyano, trialkylammonium, or fluoromethyl;  $R^2$  and  $R^3$  are electron-donating groups such as amino, hydroxyl, and methyl; and  $Y^-$  is a non-nucleophilic anion such as hexafluoroarsenate or hexafluoroantimonate.)

[ Merits ] The material has good storage stability, remains adhesive at a low temperature ( $140^{\circ}\text{C}$  or lower), and rapidly bonds components at a temperature near  $200^{\circ}\text{C}$ .

[ Claims ]

[ Claim 1 ] A circuit connection material, characterized in that electroconductive particles are dispersed in an adhesive component produced by adding 0.05 to 10 weight parts of a sulfonium salt expressed by Chemical Formula 1 per 100 weight parts of a composition containing a cation polymerizable substance.

[ Chemical Formula 1 ]

(In Chemical Formula 1,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may be the same or different substituted or unsubstituted groups, and  $Y^-$  is a non-nucleophilic anion.)

[ Claim 2 ] A circuit connection material as defined in Claim 1, characterized in that  $R^1$  is an electron-attracting group, and  $R^2$  and  $R^3$  are electron-donating groups.

[ Claim 3 ] A circuit connection material as defined in Claim 1 or 2, characterized in that the electroconductive particles are selected from particulate electroconductive materials, particles obtained by coating the surface of a nonconductive material with an electroconductive material, and particles obtained by coating the surface of electroconductive particles with an insulating material.

[ Claim 4 ] A circuit connection material as defined in Claim 1, 2, or 3, characterized in that the content of electroconductive particles in the adhesive component is 0.05 to 20 vol%.

[ Claim 5 ] A circuit connection material as defined in Claim 1, 2, 3, or 4, characterized in that the particle size of the electroconductive particles is 1 to 18  $\mu\text{m}$ .

[ Claim 6 ] A circuit connection material as defined in Claim 1, 2, 3, 4, or 5, characterized in that the melt viscosity of the adhesive component at 100°C is 1 to 1000 Pa · s.

[ Claim 7 ] A circuit connection material as defined in Claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6, characterized in that the sulfonium salt is microencapsulated.

[ Claim 8 ] A circuit connection method, characterized in that a circuit connection material obtained by dispersing electroconductive particles in an adhesive component produced by adding 0.05 to 10 weight parts of a sulfonium salt expressed by Chemical Formula 1 per 100 weight parts of a composition containing a cation polymerizable substance is sandwiched between two circuit conductors facing each other, and wiring boards having these circuit conductors are heated and pressed from the back, yielding a laminated monolithic structure.

[ Claim 9 ] A circuit connection method as defined in Claim 8, characterized in that the heating and pressing are performed for 10 to 60 seconds at a temperature of 110 to 140°C and a pressure of 0.5 to 5 MPa.

[ Detailed Description of the Invention ]

[ 0001 ]

[ Technological Field of the Invention ] The present invention relates to a circuit connection material and a connection method utilizing this connection material such that two circuit boards can be bonded together and that electrical conduction can be established between the mutually facing conductors of two circuit boards without creating shorts between adjacent circuits on the same circuit board.

[ 0002 ]

[ Prior Art ] Products obtained by dispersing electroconductive particles in thermosetting materials (epoxy, silicone, and the like) or thermoplastic materials (urethane, polyester, acrylic, and the like) are known as substances capable of bonding together two circuit boards and establishing electrical conduction between the mutually facing conductors of the two circuit boards without shorting the circuits (see, for example, Japanese Patent Application Laid-open No. 52-59889 and 55-164007).

[ 0003 ] When the adhesive component is a thermosetting material, tertiary amines or imidazoles, which act as anion-polymerization curing agents with respect to epoxy resins, are primarily used as the curing agents or catalysts for curing these thermosetting materials. Epoxy resins containing added tertiary amines or imidazoles can be used for a comparatively long time because they are cured by being kept at moderate temperatures (about 160 to 200°C) for several tens of seconds to several

hours. It is also known that the service time can be extended by microencapsulating tertiary amines or imidazoles (see, for example, Japanese Patent Application Laid-open No. 4-314724).

[ 0004 ] Cation-polymerization curing agents can also be used in addition to the aforementioned anion-polymerization curing agents. Photosensitive onium salts capable of curing resins by irradiation with energy rays, such as aromatic diazonium salts or aromatic sulfonium salts, are also known as cation-polymerization curing agents. In addition, aliphatic sulfonium salts are also known as products capable of curing epoxy resins by activation through heating rather than exposure to energy rays (see, for example, Japanese Patent Application Laid-open No. 57-109922 and 58-198532).

[ 0005 ]

[ Problems Which the Invention Is Intended to Solve ] When electrical conduction is established between the conductors on a circuit board with the aid of a circuit connection material obtained using an adhesive component in which an imidazole or the like is used as the curing agent, limiting the connection time, for example, to 15 seconds yields unreliable connections at a heating temperature of 140°C or lower. Increasing the temperature to 140°C or higher is disadvantageous in that heat damage occurs in substrates obtained using a low-softening thermoplastic material such as polycarbonate.

[ 0006 ] In addition, limiting the connection time to 5 seconds is disadvantageous because unreliable contacts are produced at a connection temperature of 200°C or lower, and contact displacement or the like occurs due to thermal expansion or other

phenomena affecting the circuit boards when the connection temperature is raised above 200°C.

[ 0007 ] Furthermore, the thickness of the contacts must be set to a level below the diameter of the electroconductive particles in the connection material in order to establish electrical conduction between the conductors on a circuit board with the aid of a circuit connection material, and it is important that the reactivity of the composition containing a curing agent and a cation polymerizable substance be adjusted, as is the fluidity of the composition. An adequate connection is impossible to obtain without good fluidity.

[ 0008 ] An adhesive component containing an aromatic diazonium salt as the curing agent cannot be used because the circuit boards do not transmit energy rays. In addition, products in which aliphatic sulfonium salts are used as curing agents have the same drawbacks as products in which imidazoles or the like are used as curing agents.

[ 0009 ] An object of the present invention is to provide a circuit connection material such that when the conductors of two circuit boards facing each other are connected together and the connection time is limited to between 10 and 20 seconds, curing can be performed by keeping the materials at a comparatively low temperature (140°C or lower) so as to prevent the boards, which have low heat resistance, from being damaged by heat; contact displacement or the like is reduced and curing can be conducted by keeping the materials at a comparatively moderate temperature (200°C or lower) when the connection time is limited to an even lesser value (5 seconds); that a service time of 10 hours or greater is achieved at room temperature; and the adhesive

component maintains adequate fluidity during connection, affording good connection properties.

[ 0010 ]

[ Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems ] As a result of thoroughgoing research into connection materials that are inert at room temperature and are capable of connecting mutually facing circuit conductors on two circuit boards through heating that lasts no more than 60 seconds at 140°C or lower, and no more than 30 seconds at 140 to 200°C, the inventors perfected the present invention upon discovering that the stated object can be attained by employing a thermosensitive sulfonium salt selected from aromatic sulfonium salts having benzyl groups.

[ 0011 ] The present invention resides in a circuit connection material characterized in that electroconductive particles are dispersed in an adhesive component produced by adding 0.5 to 10 weight parts of a sulfonium salt expressed by Chemical Formula 2 per 100 weight parts of a composition containing a cation polymerizable substance.

[ Chemical Formula 2 ]

(In Chemical Formula 2,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  may be the same or different substituted or unsubstituted groups, and  $Y^-$  is a non-nucleophilic anion.)



[ 0012 ] To produce benzyl cations, which are believed to serve as cationic polymerization initiators,  $R^1$  should preferably be an electron-attracting group such as nitroso, carbonyl, carboxyl, cyano, trialkylammonium, or fluoromethyl; and  $R^2$  and  $R^3$  should preferably be electron-donating groups such as amino, hydroxyl, and methyl. Y- should be a non-nucleophilic anion such as hexafluoroarsenate ( $AsF_6$ ), hexachloroantimonate ( $SbCl_6$ ), hexafluorophosphate ( $PF_6$ ), or tetrafluoroborate ( $BF_4$ ).

[ 0013 ] These sulfonium salts can be activated at a temperature of  $140^\circ C$  or lower, and cationic polymerization can be initiated. After 10 or more hours have elapsed, the viscosity of reactive adhesive is no more than twice the original viscosity in the presence of a cation polymerizable substance at room temperature ( $25^\circ C$ ). These sulfonium salts can optionally be used after being dissolved in various dissolving solvents (for example, ethyl acetate). The sulfonium salts should be added in an amount of 0.05 to 10 weight parts per 100 weight parts of the adhesive component. An amount of 1.5 to 5 weight parts per 100 weight parts of the adhesive component is particularly preferred. Adding an excessively large amount is undesirable because such an amount tends to cause electrolytic corrosion and causes the curing reaction to proceed in an explosive manner.

[ 0014 ] A material that can be deformed by heat and pressure or by pressure alone should preferably be used for the electroconductive particles dispersed in the adhesive component. Deforming the electroconductive particles increases the contact surface of the circuits during connection, improves connection reliability, and affords good connections even when the circuits have thickness or flatness nonuniformities, irrespective of the presence of protrusions on the circuits. The deformation may affect the electroconductive particles as such or may result from forming the

electroconductive particles into aggregates and then varying the morphology of the aggregates during connection.

[ 0015 ] Examples of such electroconductive particles include metal particles of Au, Ag, Ni, Cu, Sb, Sn, solder, or the like; carbon and other electroconductive particulate substances; and particles obtained by using these particles or nonconductive glass, ceramic, or plastic particles as nuclei and coating their surfaces with another electroconductive substance. Another effective option is to use electroconductive particles as nuclei, to cover the surfaces of these nuclei with an insulating layer, and to allow the nuclei inside to break the insulating layer and to form contacts under pressure. Using such electroconductive particles is extremely effective for preserving insulation properties in directions at right angles to the direction of pressure application and connecting fine-pitch circuits with small inter-circuit distances. Adjacent circuits are shorted if the grain size of the electroconductive particles is equal to or greater than the distance between the adjacent wires in a circuit. Taking into account that deformation occurs due to pressure during connection and that components widen laterally, it is preferable for the grain size of the electroconductive particles to be 1 to 18  $\mu\text{m}$ . Insulating particles may also be used as needed as long as there is no adverse effect on the contact among the electroconductive particles.

[ 0016 ] The electroconductive particles should preferably be added in an amount that creates electrical conduction solely in the direction in which pressure is applied during bonding. While varying with the distance between the adjacent wires in a circuit or with the diameter of the electroconductive particles, this amount is commonly 0.05 to 20 vol%, preferably 0.1 to 15 vol%, and ideally 0.2 to 10 vol%, in relation to the adhesive component. An amount exceeding 20 vol% has an adverse effect on

transparency and makes it difficult to align the circuits being connected. An amount less than 0.05 vol% fails to afford adequate electroconductivity.

[ 0017 ] When the melt viscosity of the adhesive component at 100°C is 1 to 1000 Pa · s, and particularly 10 to 1000 Pa · s, the adhesive component flows freely, and the connection thickness is less than the diameter of the electroconductive particles. When the viscosity exceeds 1000 Pa · s, poor fluidity results, the connection thickness is greater than the diameter of the electroconductive particles, and inferior connections are established. When the viscosity is in a range of 1 to 10 Pa · s, attention should be paid to establishing a low initial pressure and raising the pressure after the adhesive component has been cured to a certain extent, among other things. When the viscosity is less than 1 Pa · s, the material is excessively fluid, the adhesive component flows outside the connection, connected sections are difficult to preserve unchanged, and low reliability results. The manner in which melt viscosity is adjusted will be described below.

[ 0018 ] The storage stability of the adhesive component is improved when the sulfonium salt in the adhesive component is microencapsulated. This is because the cation polymerizable substance and sulfonium salt are prevented from coming into contact with each other during storage. The microencapsulation method is not limited in any particular way and may involve solvent vaporization, spray drying, coacervation, interfacial polymerization, or the like. Smaller microcapsules afford better results, and using interfacial polymerization is preferred because of the hydrophobic properties of the sulfonium salt.

[ 0019 ] Epoxy resins, polyvinyl ether, polystyrene, and the like, which may be used singly or jointly, are added to the adhesive component as cation polymerizable substances. It is also possible to add other polymers or solid resins with a weight-average molecular weight of 3000 or lower.

[ 0020 ] Of the aforementioned cation polymerizable substances, epoxy resins give the best results. An epoxy resin is a compound having two or more epoxy groups per molecule. Examples include bisphenol-type epoxy resins derived from epichlorohydrin and bisphenol A, bisphenol F, and the like, as well as polyglycidyl ether, polyglycidyl ester, and cyclic epoxy resins.

[ 0021 ] Examples of polymers miscible with cation polymerizable substances include polyvinyl acetal, phenoxy resins, polyethylene terephthalate, and polyurethane, as well as vinyl chloride, olefins, ethylene-based ionomers, polyamide-based compounds, and other polymers. Taking into account film-forming properties, mutual resin solubility, and fluidity during melting, the molecular weight of these polymers should preferably be 10,000 to 80,000. The presence of hydroxyl groups (OH groups), carboxyl groups (COOH groups), or other polar groups is preferred because in this case compatibility with epoxy resins is improved, a film having uniform appearance and characteristics can be obtained, and reactivity with the epoxy groups can be achieved.

[ 0022 ] Examples of solid resins having a weight-average molecular weight of 3000 or lower include resins of natural origin (such as rosins and terpenes), polymeric resins (such as aliphatic, alicyclic, aromatic, and coumarone-indene-styrene resins), condensation resins (such as phenolic resins and xylene resins), modifications thereof, and derivatives thereof. The solid resins with a weight-average molecular weight of

3000 or lower may be used singly or as mixtures when stickiness, adhesiveness, or the like must be adjusted.

[ 0023 ]

[ Operation of the Invention ] The sulfonium salt expressed by Chemical Formula 2 above remains stable at room temperature, and a cation polymerizable substance can be activated and cured by being kept at 110 to 140°C for 10 to 60 seconds, and at 130 to 200°C for 1 to 30 seconds. In addition, the adhesive component can be rendered sufficiently fluid at a pressure of 0.5 to 5 MPa and circuit conductors can be connected by means of electroconductive particles by setting the melt viscosity of the adhesive component to between 1 and 1000 Pa · s at 100°C. Consequently, the adhesive component can be endowed with good storage stability at normal temperature, materials can be bonded and cured while substrate materials are prevented from being damaged by heat, and circuits can be successfully connected.

[ 0024 ]

[ Working Examples ] Following is a more detailed description involving working examples, but the present invention is not limited thereby.

#### Working Example 1

A bisphenol-A liquid epoxy resin (Epikote™ 828, manufactured by Yuka Shell, was used) and a phenoxy resin with an average molecular weight of 25,000 and a hydroxyl content of 6% (PKHA™, manufactured by Union Carbide, was used) were each dissolved in an amount of 50 g in a mixed solvent containing toluene and ethyl acetate in a weight ratio of 1:1, yielding a solution with a solids content of 40%.

[ 0025 ] A nickel layer with a thickness of 0.2  $\mu\text{m}$  was formed on the surfaces of particles having polystyrene nuclei, and the nickel layer was coated with a gold layer 0.02  $\mu\text{m}$  in thickness, yielding electroconductive particles with a mean grain size of 10  $\mu\text{m}$  and a specific gravity of 2.0.

[ 0026 ] A *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt was dissolved in ethyl acetate, yielding a 50-wt% solution.

[ 0027 ] The components were mixed such that the weight ratio of solids was 100 for the resin component and 2 for the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt, electroconductive particles were then added and dispersed in an amount of 2 vol%, the product was applied to a fluororesin film with a thickness of 80  $\mu\text{m}$ , and the coated film was air-dried at room temperature, yielding a circuit connection material with a thickness of 25  $\mu\text{m}$ .

[ 0028 ] Working Example 2

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that a *p*-methoxycarbonyloxyphenylbenzylethyl sulfonium salt was used instead of the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt.

[ 0029 ] Working Example 3

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that a *p*-hydroxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt was used instead of the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt.

[ 0030 ] Working Example 4

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that a *p*-hydroxyphenyl-*p*-nitrobenzylmethyl sulfonium salt was used instead of the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt.

[ 0031 ] Working Example 5

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt was added in an amount of 0.2 weight part.

[ 0032 ] Working Example 6

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt was added in an amount of 10 weight parts.

[ 0033 ] Working Example 7

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the bisphenol-A liquid epoxy resin was replaced with an alicyclic epoxy resin (Celoxide<sup>TM\*</sup> 2021, manufactured by Daicel Chemical Industries, was used).

[ 0034 ] Working Example 8

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the bisphenol-A liquid epoxy resin was replaced with a

---

<sup>1</sup> Translator's note: Asterisks mark tentative transliterations of trade names that could not be found in the reference materials available to the translator.

bisphenol-A solid epoxy resin (Epikote™ 1001, manufactured by Yuka Shell Epoxy, was used).

[ 0035 ] Working Example 9

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the bisphenol-A liquid epoxy resin was replaced with an acrylic resin (Lipoxi™\* SD-1509, manufactured by Showa Highpolymer, was used).

[ 0036 ] Working Example 10

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the amount of electroconductive particles was 0.5 vol%.

[ 0037 ] Working Example 11

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the amount of electroconductive particles was 5 vol%.

[ 0038 ] Working Example 12

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the diameter of electroconductive particles was 3  $\mu\text{m}$ .

[ 0039 ] Working Example 13

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the electroconductive particles were replaced with nickel particles having a mean single grain size of 2  $\mu\text{m}$  and an aggregate grain size of 10  $\mu\text{m}$ .

[ 0040 ] Working Example 14



A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that nickel particles having a mean single grain size of 2  $\mu\text{m}$  and an aggregate grain size of 10  $\mu\text{m}$  were added in an amount of 0.5 vol% as the electroconductive particles, and silica particles with a grain size of 2  $\mu\text{m}$  were also added in an amount of 5 vol%.

[ 0041 ] Working Example 15

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the amount of the bisphenol-A liquid epoxy resin (Epikote 828) was set to 70 g, and 30 g were added for the phenoxy resin (PKHA<sup>TM</sup>, manufactured by Union Carbide, was used).

[ 0042 ] Working Example 16

Component A comprised 10 weight parts *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt, 16 weight parts methyl methacrylate, 16 weight parts styrene, 8 weight parts ethylene glycol dimethacrylate, and 0.05 weight part azo compound (V-60 and V-40 manufactured by Wako Pure Chemical, each in an amount of 0.025 weight part). Component B comprised 200 weight parts water, 0.2 weight part sodium dodecylbenzenesulfonate, and 0.125 weight part polyvinyl alcohol. The components were agitated for 4 hours in a sealed container with a nitrogen atmosphere at 60°C, and the product was dried, microencapsulating the sulfonium salt. A circuit connection material was subsequently obtained in the same manner as in Working Example 1.

[ 0043 ] Comparative Example 1

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that a *p*-hydroxyphenyldimethyl sulfonium salt (sulfonium salt devoid of benzyl groups) was used instead of the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt.

[ 0044 ] Comparative Example 2

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that 1-cyanoethyl-2-methylimidazole was used instead of the *p*-acetoxyphenylbenzylmethyl sulfonium salt.

[ 0045 ] Comparative Example 3

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that no electroconductive particles were added.

[ 0046 ] Comparative Example 4

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the diameter of the electroconductive particles was set to 20  $\mu\text{m}$ .

[ 0047 ] Comparative Example 5

A circuit connection material was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the bisphenol-A liquid epoxy resin (Epikote 828) and phenoxy resin (PKHA) were used in amounts of 20 g and 80 g, respectively.

[ 0048 ] DSC Measurement

Each of the circuit connection materials thus obtained was metered out in an amount of 3 mg ( $\pm 0.1$  mg), and DSC was measured in a sealed aluminum pan at a temperature increase rate of 10°C/min. The analyzer used was TA2000, manufactured by Du Pont.

#### [ 0049 ] Melt Viscosity Measurement

The bisphenol-A liquid epoxy resin (Epikote 828) and phenoxy resin (PKHA) used in Working Examples 1 and 15 and in the comparative examples were melted at about 250°C without being dissolved in solvents, the ingredients were uniformly mixed, about 10 g was sampled, the samples were slowly cooled, and viscosity at 100°C was measured. In the process, no curing agents or electroconductive particles were added. The apparatus used to perform the measurements was digital viscometer HU-8 (manufactured by Resuka).

#### [ 0050 ] Circuit Connection

The circuit connection materials of Working Examples 1 to 16 and Comparative Examples 1 to 5 were used to connect flexible circuit boards (FPCs) having 250 copper circuits with a line width of 100  $\mu\text{m}$ , a pitch of 200  $\mu\text{m}$ , and a thickness of 35  $\mu\text{m}$ , and polycarbonate boards (ASTM D648, heat deformation temperature at 1.86 MPa is 140°C) fashioned to 0.5-mm thickness and provided with a thin layer (surface resistance: 40  $\Omega/\text{square}$ ) of indium oxide (ITO) across their entire surfaces. The boards were connected across a width of 3 mm by being heated and pressed for 20 seconds at 130°C and 1.5 MPa. In the process, the adhesive sides of the circuit connection materials were pasted over the polycarbonate boards in advance, the components were temporarily connected by being heated and pressed for 5 seconds

at 70°C and 0.5 MPa, and fluororesin films were then peeled off, providing adhesion with the FPCs. In addition, FPCs having 250 copper circuits with a line width of 100  $\mu\text{m}$ , a pitch of 200  $\mu\text{m}$ , and a thickness of 35  $\mu\text{m}$  were connected with glass (surface resistance: 20  $\Omega/\text{square}$ ) provided with a thin ITO film. The components were connected across a width of 3 mm by being heated and pressed for 10 seconds at 160°C and 1.5 MPa. In the process, temporary connections were formed on the ITO glass in the same manner as above.

#### [ 0051 ] Connection Resistance Measurement

After the circuits had been connected, resistance between the adjacent circuits on the connected FPCs was measured with a multimeter in the initial period and after the products had been kept for 500 hours at high temperature and humidity (85°C, 85% RH).

#### [ 0052 ] Storage Stability

The circuit connection materials in the form of mixed solvents were sealed to prevent solvent evaporation, the sealed materials were allowed to stand at 25°C, and the time elapsed until the solution viscosity had doubled was determined.

#### [ 0053 ] Connection Thickness Measurement

The thicknesses of the FPCs and substrates provided with thin ITO layers were measured with a micrometer in advance, the post-connection thickness due to the circuit connection materials was measured, and the connection thickness was calculated.

[ 0054 ] The measurement results are shown in Tables 1 and 2. The results suggest the following conclusions.

[ 0055 ] In the working examples, the DSC peak temperatures are 100 to 120°C, or 10 to 20°C lower than in Comparative Example 1 or 2. In particular, the adhesive of Working Example 7 has a DSC peak temperature that is 10°C lower than that in Working Example 1, and a connection resistance that does not increase appreciably, indicating that adequate connections can be formed. In addition, the initial resistance according to the working examples is much lower than that of Comparative Example 1 or 2, and the increase in connection resistance following standing at high temperature and humidity is either small or nonexistent. This is attributed to the inadequate reactivity of Comparative Examples 1 and 2. The connection material of Working Example 8 has a high DSC peak temperature (120°C) and displays a fairly large increase in connection resistance. The reason is believed to be a fairly large reduction in reactivity due to the use of a solid epoxy resin. Comparative Example 3 dispenses with the use of electroconductive particles, so the initial resistance is high, and there is a marked increase in connection resistance. In Comparative Example 4, the resistance is fairly high because the electroconductive particles used are large (20  $\mu\text{m}$ ) and because at 2 vol% the number of electroconductive particles in the connection is low. The connection material of Working Example 10, obtained using nickel particles with a mean single grain size of 2  $\mu\text{m}$  and an aggregate size of 10  $\mu\text{m}$  as the electroconductive particles, provides good connection in the same manner as the connection material of Working Example 1. The adhesive of Working Example 11, obtained by mixing nickel particles and silica particles having a grain size of 2  $\mu\text{m}$  in a volume ratio of 1:1, provides good connection in the same manner as Working

Example 1, suggesting that, in particular, the silica particles are disposed between the nickel particles, improving insulation between adjacent circuits. The connection materials of Working Examples 1 and 15 have 100°C melt viscosities of 1 to 1000 Pa · s and connection thicknesses that are less than the grain size of the electroconductive particles, whereas the connection material of Comparative Example 5 has high melt viscosity, cures before the adhesive component has acquired adequate fluidity, and yields a connection thickness that is greater than the grain size of the electroconductive particles. This results in higher connection resistance and brings about a marked increase. When the adhesive solutions of Working Examples 1, 5, 6, and 16 were allowed to stand for a long time at 25°C, the viscosities doubled in three months for the solution of Working Example 1, six months for Working Example 5, and one month for the solution of Working Example 6. In Working Example 16, microencapsulation extended the storage period to between three and six months.

[ 0056 ]

[ Table 1 ]

	DSC (°C) peak temperature	Time elapsed before solution viscosity doubles	100°C viscosity (Pa · s)	Connection thickness (μm)
Working Example 1	110	3 months	186	3
2	100	—	—	4
3	115	—	—	3
4	114	—	—	3
5	110	6 months	—	4
6	110	1 month	—	5

7	100	—	—	3
8	120	—	—	4
9	118	—	—	3
10	110	—	—	4
11	110	—	—	5
12	110	—	—	2
13	110	—	—	4
14	110	—	—	4
15	111	—	11	3
16	115	6 months	—	5
<hr/>				
Comparative Example 1	131	—	—	3
2	130	—	—	4
3	110	—	—	4
4	110	—	—	16
5	110	—	3150	11

[ 0057 ]

[ Table 2 ]

Connection conditions		130°C, 1.5 MPa, 20 s		160°C, 1.5 MPa, 10 s	
Measurement period		Initial	After 500 hours	Initial	After 500 hours
Working Example	1	3.4 ( $\Omega$ )	3.4	2.1	2.8
	2	3.1	3.1	2.6	2.9
	3	3.6	3.7	2.4	2.8
	4	3.7	5.3	2.1	2.5
	5	12.1	40.2	15.8	56.1

6	3.6	3.8	2.1	2.7
7	3.0	3.2	2.2	2.4
8	4.1	30.2	6.1	51.2
9	3.7	4.5	3.1	4.2
10	3.8	4.1	3.1	3.6
11	3.1	3.6	3.2	3.4
12	3.4	4.1	3.1	3.3
13	3.6	4.1	3.2	3.8
14	3.1	3.4	3.0	3.2
15	3.7	4.1	3.4	3.8
16	4.8	5.2	4.6	4.9

Comparative Example 1	20.1	451	12.6	374.0
2	10.6	311	18.2	412.0
3	25.1	410	35.6	551.0
4	8.1	35.1	6.2	22.3
5	26.1	181.5	22.6	94.3

[ 0058 ]

[ Merits of the Invention ] The connection member of the present invention can form connections between mutually facing circuit conductors at a comparatively low temperature without causing heat damage to substrates prone to heat damage, making it possible to form reliable connections in a short time and at moderate temperatures.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90237

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/02	J A R			
H 0 1 B 1/22		D		
		D		
H 0 1 R 4/04		6901-5E		
// C 0 9 J 163/00	J F N			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

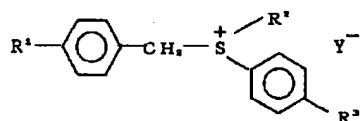
(21)出願番号	特願平6-176312	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)7月28日	(72)発明者	藤縄 貢 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
(31)優先権主張番号	特願平5-186511	(72)発明者	塚越 功 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内
(32)優先日	平5(1993)7月29日	(72)発明者	太田 共久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 廣瀬 章

(54)【発明の名称】 回路接続材料とその接続材料を用いた回路の接続方法

(57)【要約】

【構成】 カチオン重合性物質を含む組成物100重量部に対して一般式化1で示されるスルホニウム塩を0.05~10重量部を配合した接着成分に、導電性粒子を分散してなる回路接続材料。

【化1】



化1中、R¹は、電子吸引性の基、例えば、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、トリアルキルアンモニウム基、フルオロメチル基、R²及びR³は電子供与性の基、例えば、アミノ基、水酸基、メチル基、Y⁻は、非求核性陰イオン例えば、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートである。

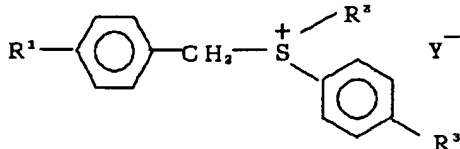
【効果】 保存安定性がよく、140℃以下の低い温度でも接着でき、200℃近くの温度では、短時間で接着できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合性物質を含む組成物100重量部に対して化1で示されるスルホニウム塩を、0.05～10重量部配合した接着成分に、導電性粒子を分散したことを特徴とする回路接続材料。

## 【化1】



化1中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、置換又は非置換の基であり、互いに同じでも異なってもよく、Y<sup>-</sup>は、非求核性陰イオンである。

【請求項2】 R<sup>1</sup>が電子吸引性の基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が電子供与性の基であることを特徴とする請求項1記載の回路接続材料。

【請求項3】 導電性粒子が、導電性を示す物質の粒子や非導電性物質の表面を導電性材料で被覆した粒子又は導電性粒子の表面を絶縁物質で被覆した粒子のうちから選択されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の回路接続材料。

【請求項4】 接着成分中に、導電性粒子が0.05～20体積%含まれることを特徴とする請求項1、2又は3記載の回路接続材料。

【請求項5】 導電性粒子の粒子径が、1～18μmの範囲であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の回路接続材料。

【請求項6】 接着成分の100℃における溶解粘度が1～1,000Pa・sであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の回路接続材料。

【請求項7】 スルホニウム塩をマイクロカプセル化したことを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の回路接続材料。

【請求項8】 カチオン重合性物質を含む組成物100重量部に対して化1で示されるスルホニウム塩を、0.05～10重量部配合した接着成分に、導電性粒子を分散した回路接続材料を、互いに向き合う2つの回路導体間に挟み、それぞれの回路導体を有する配線板の裏から加熱、加圧して積層一体化することを特徴とする回路の接続方法。

【請求項9】 加熱、加圧する条件が温度110～140℃、圧力0.5MPa～5MPa、時間10～60秒の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の回路の接続方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、2つの回路基板を互いに接着するとともに、同じ回路基板上にある隣接回路を短絡させることなく、2つの回路基板の互いに向き合う

2

導体間を電氣的に導通させることのできる回路接続材料及びその接続材料を用いた接続方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 2つの回路基板を互いに接着するとともに、2つの回路基板の互いに向き合う導体間を、回路を短絡させることなく電氣的に導通させることのできる、回路接続材料としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系などの熱可塑性物質や、エポキシ系、シリコン系などの熱硬化性物質を含む接着成分中に、導電性粒子を分散させたものが知られている（例えば、特開昭52-59889号、特開昭55-164007号参照）。

【0003】 接着成分が熱硬化性物質であるとき、その熱硬化性物質を硬化させるための硬化剤又は触媒としては、エポキシ樹脂に対してアニオン重合型硬化剤である第3アミンやイミダゾール類が主として用いられる。第3アミン類やイミダゾール類を配合したエポキシ樹脂は160℃～200℃程度の中温で、数10秒～数時間程度の加熱により硬化するために可使時間が比較的長い。さらに、第3アミンやイミダゾール類をマイクロカプセル可することにより可使時間が延長されることが知られている（例えば、特開平4-314724号参照）。

【0004】 上記アニオン重合型硬化剤のほか、カチオン重合型硬化剤がある。カチオン重合型硬化剤としては、エネルギー線照射により樹脂を硬化させる感光性オニウム塩、例えば、芳香族ジアソニウム塩、芳香族スルホニウム塩などが知られている。またエネルギー線照射以外に、加熱によっても活性化してエポキシ樹脂を硬化させるものとして、脂肪族スルホニウム塩が知られている（例えば、特開昭57-102922号、特開昭58-198532号参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 イミダゾール類などを硬化剤とする接着成分を用いた回路接続材料で回路基板上の導体間を電氣的に導通させる際、接続時間を例えば、15秒に限定すると、140℃以下の加熱温度では接続部の信頼性が不十分であった。そして140℃以上とすると、ポリカーボネートのように軟化点が高い熱可塑性材料を用いた基板に対しては、熱的ダメージを与えるという問題があった。

【0006】 さらに、接続時間を5秒に限定すると、200℃以下の接続温度では接続部の信頼性が不十分であり、接続温度を200℃以上とすると、回路基板の熱膨張等により接続部のずれ等が生じるという問題があった。

【0007】 また、回路接続材料で回路基板上の導体間を電氣的に導通させるには、接続部の厚みを、接続材料中の導電性粒子の直径以下にする必要があり、用いた硬化剤とカチオン重合性物質を含む組成物との反応性及び

該組成物の流動性の調節が重要となる。流動性が悪いと、接続不良となる。

【0008】芳香族ジアゾニウム塩を硬化剤とする接着成分は、回路基板が、エネルギー線を透過しないので使用できない。また、脂肪族スルホニウム塩を硬化剤とするものも、イミダゾール類などを硬化剤とするものと同様の問題がある。

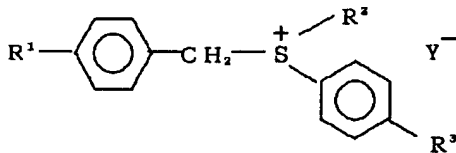
【0009】本発明は、互いに向き合う回路基板同士の導体間を接続するとき、接続時間が10秒～20秒と限定した場合でも、耐熱性に劣る基板に対しても熱的ダメージを与えることのないように、140℃以下の比較的低温の加熱条件で硬化でき、さらに接続時間を短く限定した、5秒でも接続部のずれ等が少なく、200℃以下の比較的中温の加熱条件で硬化でき、室温で10時間以上の可使時間を有し、接続時に接着剤成分が十分に流動し良好な接続性を有する回路接続材料を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、2つの回路基板上の、互いに向き合う回路導体間を140℃以下の加熱では60秒以内で、140～200℃の加熱では30秒以内で接続できかつ室温では不活性な接続材料について鋭意検討した結果、ベンジル基を有する芳香族スルホニウム塩より選択された感熱性スルホニウム塩を用いることにより上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成したものである。

【0011】本発明は、カチオン重合性物質を含む組成物100重量部に対して化2で示されるスルホニウム塩を0.5～10重量部を配合した接着成分に、導電性粒子を分散したことを特徴とする回路接続材である。

【化2】



化2中、R¹、R²及びR³は、置換又は非置換の基であり、互いに同じでも異なってもよく、Y⁻は、非求核性陰イオンである。

【0012】R¹としては、カチオン重合の開始剤として推定されるベンジルカチオンを発生させるために、電子吸引性の基、例えば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、トリアルキルアンモニウム基、フルオロメチル基などが好ましく、R²及びR³としては、電子供与性の基、例えば、アミノ基、水酸基、メチル基などが好ましい。Y⁻は、非求核性陰イオンであればよく、例えば、ヘキサフルオロアルセネート (AsF₆⁻)、ヘキサクロロアンチモネート (SbCl₆⁻)、ヘキサフルオロホスフェート (PF₆⁻)、テトラフルオロボレート (BF₄⁻) が挙げられる。

【0013】これらのスルホニウム塩は140℃以下の温度で活性化し、カチオン重合を引き起こすことができ、かつ室温(25℃)においてカチオン重合性物質の存在下で、10時間以上経過後の反応性接着剤の粘度が、初期粘度の2倍以下である。また、これらのスルホニウム塩は必要に応じて溶解可能な各種溶媒(例えば酢酸エチル)に溶解して使用できる。スルホニウム塩の配合量は、接着成分100重量部に対して0.05～10重量部とする。接着成分100重量部に対して、1.5～5重量部とするのが特に好ましい。配合量が多いと、電食の原因となりやすく、また、硬化反応が爆発的に進行するので望ましくない。

【0014】接着成分中に分散させる導電性粒子としては、加熱加圧又は単なる加圧により変形するものが好ましい。導電性粒子が変形することにより、接続時に回路との接触面積が増加し、接続信頼性が向上し、回路の厚みや平坦性のばらつき、回路が突起したものとそうでないものが混在しているときでも、良好な接続が行える。この変形は、導電性粒子自体が変形するもの、導電性粒子が凝集体を形成して、接続時に凝集状態を変えるものいずれでもよい。

【0015】導電性粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、Sb、Sn、はんだなどの金属粒子や、カーボンなど導電性を有する物質の粒子、これらの粒子又は非導電性のガラス、セラミックス、プラスチック粒子を核として表面に他の導電性材料を被覆したものがある。更に、導電性粒子を核とし、この核の表面を絶縁層で被覆し、加圧したときに内部の核が絶縁層を破って接触するようにしたものも有効である。このような導電性粒子を用いると、加圧方向に直角方向の絶縁性が確保され、回路間の狭い細線回路の接続に極めて有効である。導電性粒子の粒径は、回路中で隣接する線間距離よりも小さくないと、隣接回路間を短絡させる。また、接続時の加圧により変形して、横に拡がることも考慮して、導電性粒子の粒径は1～18μmであるのが好ましい。必要により、絶縁粒子を、導電性粒子間の接触を妨げない程度に併用してもよい。

【0016】導電性粒子の配合量は、接着時に、加圧方向にのみ導電性を生ずる程度とするのが好ましい。回路中で、隣接する線間距離や導電性粒子の径によって異なるが、接着成分に対して、0.05～20体積%の範囲、好ましくは、0.1～15体積%、より好ましくは、0.2～10体積%とする。20体積%をこえると、透明性が悪化し、接続する回路の位置合わせが困難となる。0.05体積%より少ないと導電性を得られない。

【0017】接着成分の100℃における熔融粘度が、1～1,000Pa・s、特に、10～1,000Pa・sである場合に、接着成分がよく流動して接続厚みが導電性粒子の径よりも小さくなる。1,000Pa・s

以上であると、流動性が悪く接続厚みが導電性粒子の径よりも厚くなり接続性が悪い。1~10 Pa・s の範囲であるときには、初期に圧力を小さくし、接着成分がある程度硬化してから圧力を高めるなどの注意が必要となる。1 Pa・s 以下では、流動しすぎて成着成分が接続部外に流れ出し、接続部分に保持されにくく、信頼性が悪くなる。溶融粘度の調整については、後述する。

【0018】接着成分中のスルホニウム塩をマイクロカプセル化すると接着成分の貯蔵安定性がよくなる。カチオン重合性物質とスルホニウム塩とが貯蔵中に互いに接触しないためである。マイクロカプセル化する方法は、溶剤蒸発法、スプレードライ法、コアセルベーション法、界面重合法、などくに制限はない。マイクロカプセルの粒径は小さいほうがよく、スルホニウム塩は疎水性であるので、界面重合法によるのが好ましい。

【0019】接着成分中、カチオン重合性物質としては、エポキシ樹脂、ポリビニルエーテル、ポリスチレンなどがあり、これらは、単独で用いてもよく、併用してもよい。また、他のポリマーや重量平均分子量3000以下の固形樹脂と混合して用いることもできる。

【0020】前記カチオン重合性物質のうち、エポキシ樹脂がもっとも好適である。エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロヒドリンとビスフェノールA又はビスフェノールFなどから誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂や、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジリエステル、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0021】カチオン重合性物質と混合可能なポリマーとしては、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどや、塩化ビニル、オレフィン、エチレン系アイオノマー、ポリアミド系などのポリマー類がある。フィルム形成性や溶融時の流動性、樹脂相互の溶解性を考慮して、これらのポリマーの分子量は10,000以上80,000以下が好ましい。また、水酸基(OH基)やカルボキシル基(COOH基)などの極性基を有すると、エポキシ樹脂との相溶性が向上し均一な外観や特性を有するフィルムが得られ、かつ、エポキシ基との反応性を有するので好ましい。

【0022】重量平均分子量3000以下の固形樹脂としては、ロジンやテルペンなどの天然物系樹脂、脂肪族、脂環族、芳香族、クマロン・インデン・スチレン系などの重合系樹脂、フェノール樹脂やキシレン樹脂などの縮合系樹脂など、及び、これらの変性体や誘導体がある。重量平均分子量3000以下の固形樹脂は、粘着性や接着性などの調整する必要がある場合に、単独で、又は、混合して用いる。

【0023】

【作用】前記化2で表されるスルホニウム塩は常温で安定であり、かつカチオン重合性物質を110℃~140

℃では10~60秒、130℃~200℃では1~30秒の加熱で活性化して硬化する。さらに接着成分の溶融粘度を100℃で1~1,000 Pa・s にすることで、0.5~5 MPaの加圧により接着成分の好適な流動が得られ、導電性粒子を介した回路導体間の接続が得られる。したがって、粘着成分の常温での保存安定性がよく、かつ基板材料に熱的なダメージを与えることなく粘着硬化でき、回路の接続が得られる。

【0024】

10 【実施例】以下、実施例で、より詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(油化シェル株式会社、商品名エピコート828を使用)50g、平均分子量25,000、水酸基含有量6%のフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド株式会社、商品名PKHAを使用)50gを、重量比でトルエン対酢酸エチル1対1の混合溶剤に溶解して、固形分40%の溶液とした。

20 【0025】ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み0.2μmのニッケル層を設け、このニッケル層の外側に、厚み0.02μmの金層を設け、平均粒径10μm、比重2.0の導電性粒子を製造した。

【0026】p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩を酢酸エチルに溶解して、50重量%溶液とした。

30 【0027】固形重量比で樹脂成分100、p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩2となるように配合し、更に、導電性粒子を2体積%配合分散させ、厚み80μmのフッ素樹脂フィルムに塗布し、室温で送風乾燥して、厚み25μmの回路接続材料を得た。

【0028】実施例2

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩に代えて、p-メトキシカルボニルオキシフェニルベンジリエチルスルホニウム塩を使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0029】実施例3

40 p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩に代えて、p-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩を使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0030】実施例4

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩に代えて、p-ヒドロキシフェニル-p-ニトロベンジルメチルスルホニウム塩を使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

【0031】実施例5

50 p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩の配合量を0.2重量部としたほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0032】実施例6

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩の配合量を10重量部としたほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0033】実施例7

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂に代えて、脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業株式会社、商品名セロキサイド2021を使用）を使用したほかは、実施例1と同様にして回路用接続材料を得た。

## 【0034】実施例8

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂に代えて、ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社、商品名エピコート1001を使用）を使用したほかは、実施例1と同様にして回路用接続材料を得た。

## 【0035】実施例9

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂に代えて、アクリル樹脂（昭和高分子株式会社、商品名リボキシSD-1509を使用）を使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0036】実施例10

導電性粒子の量を0.5体積%としたほかは実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0037】実施例11

導電性粒子の量を5体積%としたほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0038】実施例12

導電性粒子の径を3 $\mu$ mとしたほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0039】実施例13

導電性粒子を、平均単粒径2 $\mu$ m、凝集粒径10 $\mu$ mのニッケル粒子に代えたほかは実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0040】実施例14

導電性粒子を、平均単粒径2 $\mu$ m、凝集粒径10 $\mu$ mのニッケル粒子を0.5体積%とし、粒径2 $\mu$ mのシリカ粒子を0.5体積%加えたほかは実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0041】実施例15

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エピコート828）を70gとし、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイト株式会社、商品名PKHAを使用）に代えかつ配合量を30gとしたほかは実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0042】実施例16

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩10重量部、メタクリル酸メチル16重量部、スチレン16重量部、エチレングリコールジメタクリレート8重量部、アゾ化合物0.05重量部（和光純薬株式会社製V-60、V-40各0.025重量部）をA成分とし、水200重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ

トリウム0.2重量部、ポリビニルアルコール0.125重量部をB成分とし、チッ素雰囲気下の密封容器中60℃で、4時間攪拌し、乾燥してスルホニウム塩をマイクロカプセル化した。以下実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0043】比較例1

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩に代えて、p-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム塩（ベンジル基のないスルホニウム塩）を使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0044】比較例2

p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩に代えて、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールを使用したほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0045】比較例3

導電性粒子を配合しないほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0046】比較例4

導電性粒子の径が20 $\mu$ mを用いたほかは、実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0047】比較例5

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エピコート828）を20gとし、フェノキシ樹脂（PKHA）を80gとしたほかは実施例1と同様にして回路接続材料を得た。

## 【0048】DSCの測定

以上得られた回路接続材料を3mg（ $\pm 0.1$ mg）秤とり、密閉式アルミパン中で昇温速度10℃/分でDSCを測定した。用いた分析計は、デュボン社製TA2000である。

## 【0049】溶融粘度の測定

実施例1、15、比較例で、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エピコート828）とフェノキシ樹脂（PKHA）を溶剤に溶解せず250℃近辺で溶融し、均一に混合した後、10g程度を分取し、徐々に冷却し、100℃での粘度を測定した。このとき硬化剤、導電性粒子は配合しなかった。測定に用いた装置は（株）レスカ製デジタル粘度計HU-8である。

## 【0050】回路の接続

実施例1～16、比較例1～5の回路接続材料を用いてライン幅100 $\mu$ m、ピッチ200 $\mu$ m、厚み35 $\mu$ mの銅回路を250本有するフレキシブル回路板（FPC）と、全面に酸化インジウム（ITO）の薄層を形成（表面抵抗40 $\Omega$ /□）した、厚み0.5mmのポリカーボネート板（ASTM D648、1.86MPaでの熱変形温度140℃）とを、130℃、1.5MPaで20秒間加熱加圧して幅3mmにわたり接続した。このとき、あらかじめポリカーボネート板上に、回路用接続材料の接着剤面を貼り付け後、70℃、0.5MP

a、5秒間加熱加圧して仮接続し、その後フッ素樹脂フィルムを剥離してFPCと接着した。また、ライン幅100 $\mu$ m、ピッチ200 $\mu$ m厚み35 $\mu$ mの銅回路を250本有するFPCとITOの薄層形成したガラス（表面抵抗20 $\Omega$ /□）とを、160℃、1.5MPaで10秒間加熱加圧して幅3mmにわたり接続した。このとき上記と同様にITOガラス上に仮接続を行った。

#### 【0051】接続抵抗の測定

回路の接続後、接続部を含むFPCの隣接回路間の抵抗値を、初期と、85℃、85%RHの高温高湿下に5010時間保持した後にマルチメータで測定した。

#### 【0052】保存安定性

回路接続材料を配合溶液のまま、溶剤が揮発しないように密封して、25℃に放置し、溶液粘度が2倍になった時間を調べた。

#### 【0053】接続厚みの測定

ITOの薄層を形成した基板とFPCの厚みをマイクロメータによりあらかじめ測定しておき、回路接続材料により接続後厚みを測定し、接続厚みを算出した。

【0054】これらの測定結果を表1及び表2に示す。20この結果から、以下のことがわかる。

【0055】各実施例について、DSCのピーク温度は、100～120℃であり、比較例1及び2のそれよりも10～20℃低い。特に、実施例7の接着剤は、DSCのピーク温度が、実施例1のそれよりも10℃低く、接続抵抗の上昇も見られず、良好な接続が得られている。また、各実施例について、初期の抵抗値は、比較例1及び2のそれよりも著しく低く、高温高湿下に保持した後の接続抵抗の上昇も見られないか、小さい値である。比較例1、2は反応不足であったためと考える。実30

実施例8の接続材料は、DSCのピーク温度が120℃と高く、接続抵抗の上昇も若干大きくなっている。この理由は、固形エポキシ樹脂を用いたので、反応性が若干低下したためと考えられる。比較例3は導電性粒子がないので、初期の抵抗も高く、接続抵抗の上昇も著しい。比較例4は導電性粒子が20 $\mu$ mと大きいので、2体積%では接続部の導電性粒子数が少なくなったため、若干高い抵抗値となった。導電性粒子として、平均単粒径2 $\mu$ mで凝集径10 $\mu$ mのニッケル粒子を用いた実施例10の接続材料も、実施例1の接続材料と同様に、良好な接続がえられている。ニッケル粒子と粒径2 $\mu$ mのシリカ粒子を体積比で1対1で混合したものを配合した実施例11の接着剤も、実施例1と同様に良好な接続が得られ、特に、ニッケル粒子の間にシリカ粒子が存在して、隣接回路との絶縁性を良好にしていることがわかった。実施例1及び実施例15の接続材料は、100℃の溶解粘度が1～1,000Pa・sの範囲内にあり、接続厚みも導電性粒子の粒径以下になっているが、比較例5の接続材料は、溶解粘度が高く、接着成分が十分に流動する前に硬化してしまい、接続厚みが導電性粒子の粒径よりも大きくなった。そのため、接続抵抗は大きくなり、上昇も著しかった。実施例1、5、6及び16の接着剤溶液について、25℃で長期間放置したところ、実施例1の溶液は3ヵ月後に、実施例5の溶液は6ヵ月後に、実施例6の溶液は1ヵ月後に、それぞれ、粘度が2倍になった。実施例16はマイクロカプセル化することにより保存性がのびて3ヵ月から6ヵ月となっている。

#### 【0056】

#### 【表1】

	DSC (℃)	粘度が2倍	100℃	接続厚み
	ピーク温度	になる時間	溶解 粘度 (Pa・s)	( $\mu$ m)
実施例 1	110	3ヵ月	186	3
2	100	—	—	4
3	115	—	—	3
4	114	—	—	3
5	110	6ヵ月	—	4
6	110	1ヵ月	—	5
7	100	—	—	3
8	120	—	—	4
9	118	—	—	3
10	110	—	—	4
11	110	—	—	5
12	110	—	—	2
13	110	—	—	4
14	110	—	—	4
15	111	—	11	3
16	115	6ヵ月	—	5

11

12

比較例	1	1 3 1	—	—	3
	2	1 3 0	—	—	4
	3	1 1 0	—	—	4
	4	1 1 0	—	—	1 6
	5	1 1 0	—	3, 1 5 0	1 1

【0057】

\* \* 【表2】

接続条件		130℃, 1.5MPa, 20s		160℃, 1.5MPa, 10s	
測定時期		初期	500時間後	初期	500時間後
実施例	1	3. 4 (Ω)	3. 4	2. 1	2. 8
	2	3. 1	3. 1	2. 6	2. 9
	3	3. 6	3. 7	2. 4	2. 8
	4	3. 7	5. 3	2. 1	2. 5
	5	12. 1	40. 2	15. 8	56. 1
	6	3. 6	3. 8	2. 1	2. 7
	7	3. 0	3. 2	2. 2	2. 4
	8	4. 1	30. 2	6. 1	51. 2
	9	3. 7	4. 5	3. 1	4. 2
	10	3. 8	4. 1	3. 1	3. 6
	11	3. 1	3. 6	3. 2	3. 4
	12	3. 4	4. 1	3. 1	3. 3
	13	3. 6	4. 1	3. 2	3. 8
	14	3. 1	3. 4	3. 0	3. 2
	15	3. 7	4. 1	3. 4	3. 8
	16	4. 8	5. 2	4. 6	4. 9
比較例	1	20. 1	451	12. 6	374. 0
	2	10. 6	311	18. 2	412. 0
	3	25. 1	410	35. 6	551. 0
	4	8. 1	35. 1	6. 2	22. 3
	5	26. 1	181. 5	22. 6	94. 3

【0058】

【発明の効果】本発明の接続部材は、熱的にダメージを  
うけやすい基板に、熱的ダメージを与えない比較的低温

域でも互いに向き合う回路導体間の接続可能であり、ま  
た、中温域では短時間で確実な接続ができる。

**This Page Blank (uspto)**